

Inventor: Frank-Peter LANG et al.

Serial No.: 10/085,997 - Filed:

February 28, 2002

Docket No.: 2001DE408

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Susan ANTHONY BA, ACIS,

Director of RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group plc knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on October 13, 2001 under the number 101 50 723.2 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

For and on behalf of RWS Group plc

The 7th day of September 2004

Inventor: Frank-Peter LANG et al.

Serial No.: 10/085,997 - Filed:

February 28, 2002

Docket No.: 2001DE408

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY**[Eagle crest]****Priority Certificate
for the filing of a Patent Application****File Reference:** 101 50 723.2**Filing date:** 13 October 2001**Applicant/Proprietor:** Clariant GmbH, 65929 Frankfurt/DE**Title:** Laundry detergents and laundry treatment compositions comprising
dye-transfer-inhibiting dye fixatives**IPC:** C 11 D 3/42**The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original
submission for this Application.**

Munich, 11 August 2004

German Patent and Trademark Office**The President****[Seal of the German Patent
and Trademark Office]**

pp

[signature]

Wehner

Inventor: Frank-Peter LANG et al.

Serial No.: 10/085,997 - Filed:

February 28, 2002

Docket No.: 2001DE408

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 50 723.2

Anmeldetag: 13. Oktober 2001

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Waschmittel und Wäschebehandlungsmittel enthaltend farbübertragungsinhibierende Farbfixiermittel

IPC: C 11 D 3/42

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. März 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

Beschreibung

- 5 Waschmittel und Wäschebehandlungsmittel enthaltend
farbübertragungsinhibierende Farbfixiermittel

Gegenstand der Erfindung sind Waschmittel und Wäschebehandlungsmittel
enthaltend ein oder mehrere nichtionische Tenside und ein

- 10 farbübertragungsinhibierendes Farbfixiermittel, wobei dieses Farbfixiermittel erhalten
wird durch Umsetzung von

- a) Aminen mit Epichlorhydrin
oder
b) Cyanamid mit Aminen und Formaldehyd

15

Die eingesetzten Amine können primäre, sekundäre und tertiäre Amine sein. Dabei
kann es sich um aliphatische Amine, alicyclische Amine wie z.B. Cyclohexylamin
und aromatische Amine wie z.B. Anilin handeln. Die verwendeten Amine können
aber auch gleichzeitig aliphatische, alicyclische und aromatische Substituenten
20 besitzen. Ferner können auch heterocyclische Verbindungen wie z.B. Pyridin
eingesetzt werden.

Der Amine umfasst hierbei auch Polyamine z.B. Diamine, Triamine, Tetraamine
u.s.w.

25

Beispiele hierfür sind Ethylendiamin, Propylendiamin, Butylendiamin, Pentylen-
diamin, Hexylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und höhere
Polymamine. Besonders bevorzugt ist Diethylentriamin.

Bei den Cyanamiden kann es sich um Cyanamid oder um Dicyandiamid handeln.
Aldehyde, die zur Synthese der farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel
eingesetzt werden können, sind zum Beispiel aliphatische Aldehyde wie z.B.
30 Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd; Dialdehyde wie z.B.
Glyoxal; ungesättigte Aldehyde wie z.B. Acrolein, Crotonaldehyd und aromatische

Aldehyde wie z.B. Benzaldehyd. Besonders bevorzugt sind die aliphatischen Aldehyde.

5 Diese Farbfixiermittel werden den erfindungsgemäßen Waschmitteln zugesetzt um die Waschechtheit der Textilfarbstoffe zu verbessern, indem sie deren Ausbluten reduzieren.

Gleichzeitig wirken diese Farbfixiermittel auch farbübertragungsinhibierend, indem sie bei sehr schlechten Waschechtheiten der gefärbten Textilien Restmengen von ausblutendem Farbstoff in der Waschlauge binden und so eine Ablagerung auf
10 mitgewaschenem weißen oder andersfarbigen Gewebe verhindern.

Die Waschmittelformulierungen, in denen die beschriebenen farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel eingesetzt werden können, sind pulver-, granulat-,
pasten-, gelförmig oder flüssig. Beispiele hierfür sind Vollwaschmittel,
15 Feinwaschmittel, Colorwaschmittel, Wollwaschmittel, Gardinenwaschmittel, Baukastenwaschmittel, Waschtabletten, bar soaps, Waschmittelformulierungen in wasserlöslichen Folien verpackt und Fleckensalze. Wäschebehandlungsmittel sind z.B. Wäschestärken und -steifen sowie Bügelhilfen.

Außerdem können die genannten farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel in
20 Wäschevor- bzw. Wäschennachbehandlungsmitteln eingesetzt werden, die vor bzw. nach dem eigentlichen Waschgang zur Anwendung kommen können und die ausschließlich der Wäschepflege und der Wäschekonditionierung, aber nicht der Reinigung der Wäsche dienen.

25 Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten mindestens 0,1 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 % und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 % der beschriebenen farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel. Formulierungen die als Wäschevor- und/ oder Wäschennachbehandlungsmittel eingesetzt werden, können zwischen 1 und 99 % der Farbfixiermittel enthalten.

30 Die Formulierungen sind je nach ihrer vorgesehenen Anwendung in ihrer Zusammensetzung der Art der zu waschenden Textilien anzupassen.

Sie enthalten konventionelle Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe, wie sie dem Stand der Technik entsprechen. Repräsentative Beispiele für solche Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe werden im folgenden beschrieben.

Die Gesamtkonzentration der nichtionischen Tenside in der fertigen Waschmittel-
 5 formulierung kann von 1 bis 99 % und bevorzugt von 5 bis 80 % (alles Gew.-%) betragen.

Bevorzugte Waschmittelformulierungen enthalten nichtionische Tenside und anionische Tenside oder nichtionische Tenside kombiniert mit Waschmittelgerüststoffen (Buildern).

10

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Frage:

Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid.

15

Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatome.

Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von C₁₀- bis C₂₀-Alkoholen mit ca. 2 bis ca. 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt
 20 oder auch ungesättigt sein. Die Alkoholethoxylate können eine enge ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates") aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol[®] 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines linearen sekundären C₁₁-C₁₅-Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol[®]
 25 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines linearen primären C₁₂-C₁₄-Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid bei enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol[®]-Marken der Clariant GmbH.

30

Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Basis, gebildet durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol.

Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen weist bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen ca. 1500 und ca. 1800 auf. Die Anlagerung von Ethylenoxid an diesen

hydrophoben Teil führt zu einer Verbesserung der Wasserlöslichkeit. Das Produkt ist flüssig bis zu einem Polyoxyethylengehalt von ca. 50 % des Gesamtgewichtes des Kondensationsproduktes, was einer Kondensation mit bis zu ca. 40 mol Ethylenoxid entspricht. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Produktklasse sind die

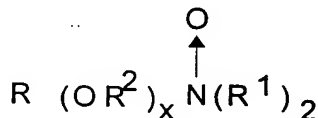
- 5 Pluronic®-Marken der BASF und die ®Genapol PF-Marken der Clariant GmbH.

Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

- 10 Die hydrophobe Einheit dieser Verbindungen besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin mit überschüssigem Propylenoxid und weist im allgemeinen ein Molekulargewicht von ca. 2500 bis 3000 auf. An diese hydrophobe Einheit wird Ethylenoxid bis zu einem Gehalt von ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyethylen und einem Molekulargewicht von ca. 5000 bis 11000 addiert. Kommerziell erhältliche
- 15 Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die ®Tetronic-Marken der BASF und die ®Genapol PN-Marken der Clariant GmbH.

Semipolare nichtionische Tenside

- 20 Diese Kategorie von nichtionischen Verbindungen umfasst wasserlösliche Aminoxide, wasserlösliche Phosphinoxide und wasserlösliche Sulfoxide, jeweils mit einem Alkylrest von ca. 10 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen. Semipolare nichtionische Tenside sind auch Aminoxide der Formel



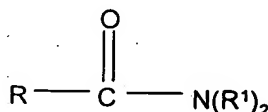
25

- R ist hierbei eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe mit einer Kettenlänge von ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatomen, R² ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe mit ca. 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon,
- 30 jeder Rest R¹ ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Ethylenoxideinheiten und x bedeutet eine Zahl von 0 bis etwa 10. Die R¹-Gruppen

können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden. Aminoxide dieser Art sind besonders C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

5 Fettsäureamide

Fettsäureamide besitzen die Formel



10

worin R eine Alkylgruppe mit ca. 7 bis ca. 21, bevorzugt ca. 9 bis ca. 17 Kohlenstoffatomen ist und jeder Rest R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder (C₂H₄O)_xH bedeutet, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 variiert. Bevorzugt sind C₈-C₂₀-Amide, -monoethanolamide, -diethanolamide und -isopropanolamide.

15

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkyl- und Alkenyloligoglycoside sowie Fettsäurepolyglykolester oder Fettaminpolyglykolester mit jeweils 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkylrest, alkoxylierte Triglycamide, Mischether oder Mischformyle, Alkyloligoglycoside, Alkenyloligoglycoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Phosphinoxide, Dialkylsulfoxide und Proteinhydrolysate.

20

Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidkondensate von Alkylphenolen. Diese Verbindungen umfassen die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer C₆- bis C₂₀-Alkylgruppe, die entweder linear oder verzweigt sein kann, mit Alkenoxiden. Bevorzugt sind Verbindungen mit ca. 5 bis 25 mol Alkenoxid pro mol Alkylphenol.

25

Kommerziell erhältliche Tenside diesen Typs sind z.B. Igepal[®] CO-630, Triton[®] X-45, X-114, X-100 und X102, und die [®]Arkopal-N-Marken der Clariant GmbH. Diese

30

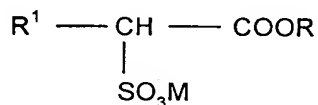
Tenside werden als Alkylphenolalkoxylate, z.B. Alkylphenolethoxylate, bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen können in Kombination mit den nichtionischen Tensiden auch anionische Tenside enthalten.

Als anionische Tenside kommen Sulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phosphate und Mischungen daraus in Betracht. Geeignete Kationen sind hierbei Alkalimetalle, wie z.B. Natrium oder Kalium oder Erdalkalimetalle, wie z. B. Calcium oder Magnesium sowie Ammonium, substituierte Ammoniumverbindungen, einschließlich Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, und Mischungen daraus. Die folgende Typen von anionischen Tensiden sind besonders bevorzugt:

Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate und Seifen, wie im folgenden beschrieben.

Alkylestersulfonate sind unter anderem lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren), welche mittels gasförmigem SO₃ sulfoniert werden, wie in "The Journal of the American Oil Chemists Society" 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben wird. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fette wie z.B. Talg, Kokosöl und Palmöl, können aber auch synthetischer Natur sein. Bevorzugte Alkylestersulfonate, speziell für Waschmittelanwendungen, sind Verbindungen der Formel



worin R¹ einen C₈-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, und R einen C₁-C₆ Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, darstellt. M steht für ein Kation, das ein wasserlösliches Salz mit dem Alkylestersulfonat bildet. Geeignete Kationen sind Natrium, Kalium, Lithium oder Ammoniumkationen, wie Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Bevorzugt bedeuten R¹ C₁₀-C₁₆-Alkyl und R Methyl, Ethyl oder Isopropyl. Besonders bevorzugt sind Methylestersulfonate, in denen R¹ C₁₀-C₁₆-Alkyl bedeutet.

Alkylsulfate sind hier wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R ein C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit C₁₀-C₂₀-Alkylkomponente, besonders bevorzugt ein C₁₂-C₁₈ Alkyl- oder

- Hydroxyalkylrest ist. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen
- 5 und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon. Alkylketten mit C_{12} - C_{16} sind für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit C_{16} - C_{18} für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C) bevorzugt.
- 10 Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $\text{RO(A)}_m \text{SO}_3\text{M}$, worin R einen unsubstituierten C_{10} - C_{24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen C_{12} - C_{20} Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt
- 15 zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von
- 20 Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon abgeleitet sind. Als Beispiele seien C_{12} - bis C_{18} -Fettalkoholethersulfate genannt wobei der Gehalt an EO 1, 2, 2,5, 3 oder 4 mol pro mol des Fettalkoholethersulfats beträgt, und in denen M Natrium oder Kalium ist.
- 25 In sekundären Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe kann an einer beliebigen Position der C-Kette sein, wobei die primären Methylgruppen am Kettenanfang und Kettenende keine Sulfonatgruppen besitzen. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten
- 30 lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ca. 10 bis ca. 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt ca. 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder

Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium, und Mischungen davon. Natrium als Kation ist bevorzugt.

5 Neben sekundären Alkansulfonaten können auch primäre Alkansulfonate in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzt werden.

Die bevorzugten Alkylketten und Kationen entsprechen denen der sekundären Alkansulfonaten.

10 Die Herstellung von primärer Alkansulfonsäure, aus der die als Tensid wirksamen entsprechenden Sulfonate erhalten werden, ist z.B. in EP 854 136-A1 beschrieben.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkenyl- oder Alkylbenzolsulfonate. Die Alkenyl- oder Alkylgruppe kann verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten
 15 lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von ca. 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatome, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Für milde Tensidsysteme ist Magnesium als Kation bevorzugt, für
 Standardwaschanwendungen dagegen Natrium. Gleiches gilt für
 20 Alkenylbenzolsulfonate.

Der Begriff anionische Tenside schließt auch Olefinsulfonate mit ein, die durch Sulfonierung von C_8 - C_{24} -, vorzugsweise C_{14} - C_{16} - α -Olefinen mit Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation erhalten werden. Bedingt durch das Herstellverfahren,
 25 können diese Olefinsulfonate kleinere Mengen an Hydroxyalkansulfonaten und Alkandisulfonaten enthalten. Spezielle Mischungen von α -Olefinsulfonaten sind in US-3,332,880 beschrieben.

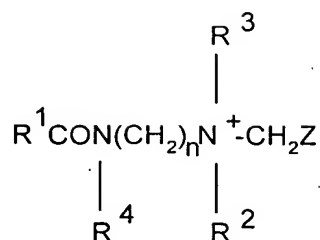
Weitere bevorzugte anionische Tenside sind Carboxylate, z.B. Fettsäureseifen und
 30 vergleichbare Tenside. Die Seifen können gesättigt oder ungesättigt sein und können verschiedene Substituenten, wie Hydroxylgruppen oder α -Sulfonatgruppen enthalten. Bevorzugt sind lineare gesättigte oder ungesättigte

Kohlenwasserstoffreste als hydrophober Anteil mit ca. 6 bis ca. 30, bevorzugt ca. 10 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen.

Als anionische Tenside kommen weiterhin Salze von Acylaminocarbonsäuren in

- 5 Frage, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Natriumsarkosinat im alkalischen Medium entstehenden Acylsarcosinate; Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Oligopeptiden erhalten werden; Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren; Salze von Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren; sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt
- 10 durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben in GB-1,082,179; Alkyl- und Alkenylglycerinsulfate wie Oleylglycerinsulfate, Alkylphenothersulfate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate,
- N-Acyltauride, Alkylsuccinate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate
- 15 (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylpolyglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO^-M^+$, worin R C₈ bis C₂₂-Alkyl, k eine Zahl
- 20 von 0 bis 10 und M ein Kation ist, Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallöharze und Tallöharzsäuren. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben.

- 25 Weitere Tenside die in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen Verwendung finden können sind amphotere bzw. zwitterionische Tenside z.B. Alkylbetaine, Alkylamidbetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, oder amphotere Imidazolinium-Verbindungen der Formel



worin R^1 C_8 - C_{22} -Alkyl- oder -Alkenyl, R^2 Wasserstoff oder $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, R^3 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, R^4 Wasserstoff, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$, Z CO_2M oder $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, n 2 oder 3, bevorzugt 2, M Wasserstoff oder ein Kation wie Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder Alkanolammonium bedeutet.

Bevorzugte amphotere Tenside dieser Formel sind Monocarboxylate und Dicarboxylate. Beispiele hierfür sind Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat.

Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest mit ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatomen, der linear oder verzweigt sein kann, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit ca. 12 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen [®]Genagen LAB vermarktet.

Geeignete kationische Tenside sind substituierte oder unsubstituierte geradkettige oder verzweigte quartäre Ammoniumsalze vom Typ $\text{R}^1\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{X}^-$, $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+\text{X}^-$, $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{X}^-$ oder $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{X}^-$. Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können vorzugsweise unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit einer Kettenlänge zwischen 8 und 24 C-Atomen, insbesondere zwischen 10 und 18 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit ca. 1 bis ca. 4 C-Atomen, Phenyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_7 - bis C_{24} -Aralkyl, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 bedeutet, ein oder mehrere Estergruppen enthaltende Alkylreste oder cyclische quartäre Ammoniumsalze sein. X ist ein geeignetes Anion.

Sofern die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthaltenen Tenside keine anionischen Tenside umfassen, können als weitere Waschmittelinhaltsstoffe anorganische und/ oder organische Gerüststoffe verwendet werden.

- 5 Diese Gerüststoffe können mit Gewichtsanteilen von etwa 5 % bis etwa 80 % in den Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein. Anorganische Gerüststoffe umfassen beispielsweise Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten wie etwa Tripolyphosphate, Pyrophosphate und glasartige polymere Metaphosphate, Phosphonaten, Silikaten, Carbonaten
10 einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonate, Sulfaten und Aluminosilikaten.

- Beispiele für Silikatgerüststoffe sind die Alkalimetallsilikate, insbesondere diejenigen mit einem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zwischen 1,6:1 und 3,2:1 sowie Schichtsilikate, beispielsweise Natriumschichtsilikate, wie beschrieben in US-4,664,839, erhältlich
15 von Clariant GmbH unter der Marke SKS®. SKS-6® ist ein besonders bevorzugter Schichtsilikatgerüststoff.

- Aluminosilikatgerüststoffe sind für die vorliegende Erfindung besonders bevorzugt. Es handelt sich dabei insbesondere um Zeolithe mit der Formel
20 $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 bedeuten, das Verhältnis von z zu y zwischen 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 bedeutet.

- Geeignete Ionentauscher auf Aluminosilikatbasis sind im Handel erhältlich. Diese
25 Aluminosilikate können von kristalliner oder amorpher Struktur sein, und können natürlich vorkommend oder auch synthetisch hergestellt sein. Verfahren für die Herstellung von Ionentauschern auf Aluminosilikatbasis werden beschrieben in US-3,985,669 und US-4,605,509. Bevorzugte Ionentauscher auf der Basis synthetischer kristalliner Aluminosilikate sind erhältlich unter der Bezeichnung
30 Zeolith A, Zeolith P(B) (einschließlich der in EP-A-0 384 070 offenbarten) und Zeolith X. Bevorzugt sind Aluminosilikate mit einem Partikeldurchmesser zwischen 0,1 und 10 μm .

Geeignete organische Gerüststoffe (Co-Builder) umfassen Polycarboxylverbindungen, wie beispielsweise Etherpolycarboxylate und Oxydisuccinate, wie beispielsweise in US-3,128,287 und US-3,635,830 beschrieben. Ebenfalls soll auf „TMS/TDS“-Gerüststoffe aus US-4,663,071 verwiesen werden.

5

Andere geeignete Gerüststoffe umfassen die Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethyloxybernsteinsäure, die Alkali-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, sowie Polycarbonsäuren, wie Mellithsäure, Bernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethyloxybernsteinsäure, sowie deren lösliche Salze.

10

15

Wichtige organische Gerüststoffe sind auch Polycarboxylate auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure, wie z.B. die Sokalan CP - Marken der BASF.

20

Gerüststoffe auf Citratbasis, z.B. Zitronensäure und ihre löslichen Salze, insbesondere das Natriumsalz, sind bevorzugte Polycarbonsäuregerüststoffe, die auch in granulierten Formulierungen, insbesondere zusammen mit Zeolithen und/oder Schichtsilikaten verwendet werden können.

Weitere geeignete Gerüststoffe sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexandioate und die verwandten Verbindungen, die in US-4,566,984 offenbart sind.

25

Wenn Gerüststoffe auf Phosphorbasis verwendet werden können, und insbesondere wenn Seifenstücke für die Wäsche von Hand formuliert werden sollen, können verschiedene Alkalimetallphosphate wie etwa Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat und Natriumorthophosphat verwendet werden. Ebenfalls können Phosphonatgerüststoffe, wie Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat und andere bekannte Phosphonate wie sie beispielsweise in US-3,159,581, US-3,213,030, US-3,422,021, US-3,400,148 und US-3,422,137 offenbart sind, verwendet werden.

30

Die erfindungsgemäßen Waschmittel und Wäschebehandlungsmittel können übliche Hilfsstoffe oder andere Materialien enthalten, die die Reinigungswirkung verstärken, zur Behandlung oder Pflege des zu waschenden Textilmaterials dienen oder die Gebrauchseigenschaften der Waschmittel-zusammensetzung ändern.

5

Geeignete Hilfsmittel umfassen die in US-3,936,537 genannten Stoffe, beispielsweise Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen, Cellulasen, Amylasen, Mannanasen, Enzymstabilisatoren, Schaumverstärker, Schaumbremsen, Anlauf- und/oder Korrosionsschutzmittel, Suspensionsmittel, Farbstoffe, Füllmittel, optische
 10 Aufheller, Desinfektionsmittel, Alkalien, hydrotrope Verbindungen, Antioxidantien, Parfüme, Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Wiederablagerungsverhinderer, Dispergiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Antistatikhilfsmittel und Soil Release Polymere wie z.B. die TexCare-Marken/ Fa. Clariant, die Repel-O-Tex
 Marken/ Fa. Rhodia oder Sokalan SR-100/ Fa. BASF.

15

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend farbübertragungsinhibierende Farbfixiermittel können zusätzlich auch die bekannten und kommerziell erhältlichen Farbübertragungsinhibitoren enthalten.

Beispiele für diese Farbübertragungsinhibitoren sind Polyamin-N-oxide wie etwa
 20 Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B. Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan HP 50/ Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren.

Ein wesentlicher Nachteil der bisher kommerziell erhältlichen

Farbübertragungsinhibitoren ist, daß sie nicht nur den von den Textilien abgelösten
 25 und in der Waschlauge enthalten Farbstoff binden, sondern zusätzlich auch Farbstoffe von den Textilien ablösen können und damit eine Verblassung der gewaschenen Farbgewebe fördern.

Durch die Kombination mit den farbübertragungsinhibierend wirkenden Farbfixiermitteln kann nicht nur der farbübertragungsinhibierende Effekt der
 30 bekannten Farbübertragungsinhibitoren verbessert werden, sondern es kann zusätzlich dem durch diese Produkte geförderten Verblassen der Farbgewebe entgegengewirkt werden.

Die Waschmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls einen oder mehrere konventionelle Bleichmittel enthalten, sowie Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren und geeignete Stabilisatoren. Im allgemeinen muß sichergestellt sein, daß die verwendeten Bleichmittel mit den Reinigungsmittel-

5 inhaltsstoffen verträglich sind. Konventionelle Prüfmethode, wie etwa die Bestimmung der Bleichaktivität des fertig formulierten Reinigungsmittels in Abhängigkeit von der Lagerungszeit können für diesen Zweck verwendet werden.

Die Peroxysäure kann entweder eine freie Peroxysäure sein, oder eine Kombination

10 aus einem anorganischen Persalz, beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat und einem organischen Peroxysäure-Vorläufer, der zu einer Peroxysäure umgewandelt wird, wenn die Kombination des Persalzes und des Peroxysäure-Vorläufers in Wasser aufgelöst wird. Die organischen Peroxysäure-Vorläufer werden im Stand der Technik oft als Bleichaktivatoren bezeichnet.

15 Beispiele geeigneter organischer Peroxysäuren sind offenbart in US-4,374,035, US-4,681,592, US-4,634,551, US-4,686,063, US-4,606,838 und US-4,671,891.

Beispiele für Zusammensetzungen, die zum Bleichen von Wäsche geeignet sind und die Perboratbleichmittel und Aktivatoren enthalten, werden beschrieben in

20 US-4,412,934, US-4,536,314, US-4,681,695 und US-4,539,130.

Beispiele für Peroxysäuren, die für die Verwendung in dieser Erfindung bevorzugt sind, umfassen die Peroxydodecandisäure (DPDA), das Nonylamid der Peroxybernsteinsäure (NAPSA), das Nonylamid der Peroxyadipinsäure (NAPAA)

25 und Decyldiperoxybernsteinsäure (DDPSA).

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Waschmitteln und Wäschebehandlungsmitteln Bleichsysteme auf Basis eines Persalzes wie Perboraten oder Pecarbonaten mit dem Bleichaktivator Tetraacetylenhendiämin (TAED) eingesetzt.

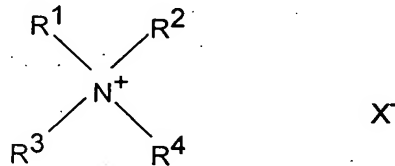
30 Es ist bekannt, daß viele der vorgenannten Bleichmittel, deren Zweck die oxidative Zerstörung farbiger Ansammlungen ist, auch eine Schädigung der Textilfarbstoffe bunter Textilien bewirken.

Durch die Verwendung der farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel kann der schädigende Einfluß der Bleichmittel auf die Textilfarbstoffe reduziert werden.

Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen können ein oder mehrere konventionelle Enzyme enthalten. Solche Enzyme sind z.B. Lipasen, Amylasen, Proteasen und Cellulasen.

Die beschriebenen Farbfixiermittel können auch in handelsüblichen Wäscheweichspülern für die Haushaltsanwendung eingesetzt werden. Diese enthalten im wesentlichen weichmachende Komponenten, Co-Weichmacher, Emulgatoren, Parfüme, Farbstoffe und Elektrolyte, und sind auf einen sauren pH-Wert von unterhalb 7, bevorzugt zwischen 3 und 5, eingestellt.

Als weichmachende Komponenten werden quartäre Ammoniumsalze vom Typ



eingesetzt, worin

R^1 = C_8 - C_{24} n-, bzw. iso-Alkyl, bevorzugt C_{10} - C_{18} n-Alkyl

R^2 = C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl

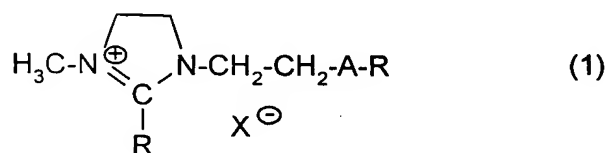
R^3 = R^1 oder R^2

R^4 = R^2 oder Hydroxyethyl oder Hydroxypropyl oder deren Oligomere

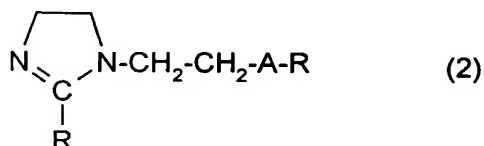
X^- = Bromid, Chlorid, Jodid, Methosulfat, Acetat, Propionat, Lactat sind.

Beispiele hierfür sind Distearyl dimethylammoniumchlorid, Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid, Ditalgalkylmethylhydroxypropylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid oder auch die entsprechenden Benzyl derivative wie etwa Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid. Cyclische quartäre Ammoniumsalze, wie etwa Alkyl-Morpholinderivate können ebenfalls verwendet werden.

Darüber hinaus können neben den quartären Ammoniumverbindungen Imidazolinium-Verbindungen (1) und Imidazolinderivate (2) eingesetzt werden.



5



worin

R = C₈-C₂₄ n-, bzw. iso-Alkyl, bevorzugt C₁₀-C₁₈ n-Alkyl

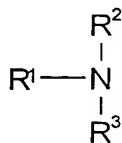
X = Bromid, Chlorid, Jodid, Methosulfat

10 A = -NH-CO-, -CO-NH-, -O-CO-, -CO-O-
ist.

Eine besonders bevorzugte Verbindungsklasse sind die sogenannten Esterquats. Es handelt sich hierbei um Umsetzungsprodukte von Alkanolaminen und Fettsäuren, die anschließend mit üblichen Alkylierungs- oder Hydroxyalkylierungsagenzien quaterniert werden.

15

Bevorzugt als Alkanolamine sind Verbindungen gemäß der Formel



20 mit

R¹ = C₁-C₃ Hydroxyalkyl, bevorzugt Hydroxyethyl und

R², R³ = R¹ oder C₁-C₃ Alkyl, bevorzugt Methyl.

Besonders bevorzugt sind Triethanolamin und Methyldiethanolamin.

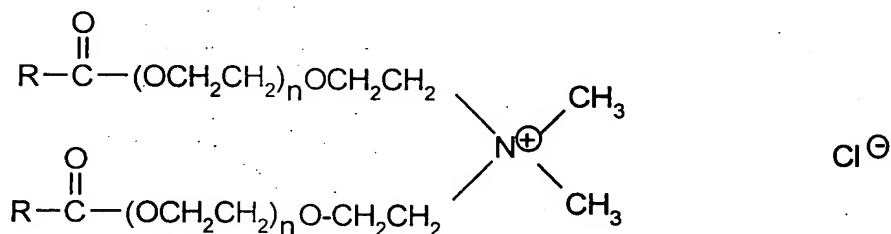
25

Weitere besonders bevorzugte Ausgangsprodukte für Esterquats sind Aminoglycerinderivate, wie z. B. Dimethylaminopropandiol.

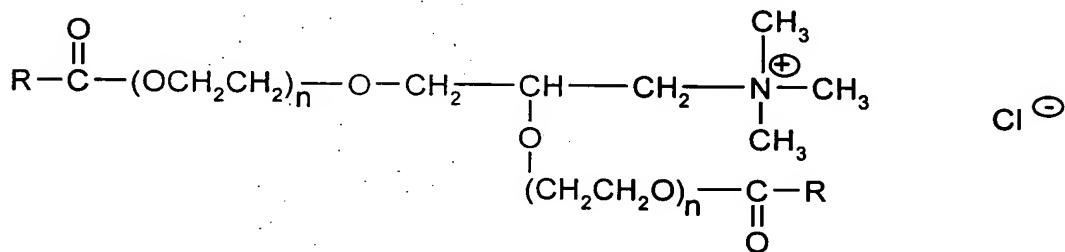
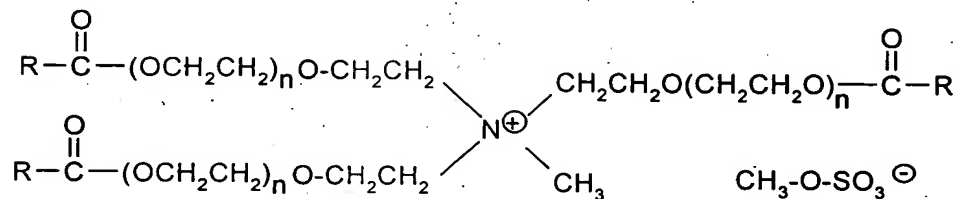
Alkylierungs- bzw. Hydroxyalkylierungsagenzien sind Alkylhalogenide, bevorzugt Methylchlorid, Dimethylsulfat, Ethylenoxid und Propylenoxid.

5

Beispiele für Esterquats sind Verbindungen der Formeln:



10



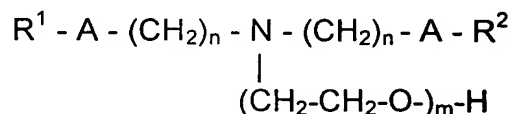
15

wobei R-C-O abgeleitet ist von C₈-C₂₄-Fettsäuren, die gesättigt oder ungesättigt sein können. Beispiele hierfür sind Capronsäure, Caprylsäure, hydrierte oder nicht oder nur teilweise hydrierte Talgfettsäuren, Stearinsäure, Ölsäure, Linolensäure, Behensäure, Palminstearinsäure, Myristinsäure und Elaidinsäure. n liegt im Bereich von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 1.

20

Weitere bevorzugte Wäscheweichspülerrohstoffe mit denen die Farbfixiermittel kombiniert werden können sind Amido-Amine auf der Basis von beispielsweise Dialkyltrialminen und langkettigen Fettsäuren, sowie deren Oxethylate bzw. quaternierten Varianten. Diese Verbindungen besitzen folgende Struktur:

5



10 worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander $C_8 - C_{24}$ n- bzw. iso-Alkyl, bevorzugt $C_{10}-C_{18}$ n-Alkyl,

A -CO - NH- oder -NH -CO-,

n 1 - 3, bevorzugt 2,

15 m 1 - 5, bevorzugt 2 - 4

bedeuten.

Durch Quaternierung der tertiären Aminogruppe kann zusätzlich ein Rest R^3 , welcher C_1-C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, sein kann und ein Gegenion X, welches

20 Chlorid, Bromid, Jodid oder Methylsulfat sein kann, eingeführt werden.

Amidoaminooxethylate bzw. deren quaternierten Folgeprodukte werden unter den Handelsnamen [®]Varisoft 510, [®]Varisoft 512, [®]Rewopal V 3340 und [®]Rewoquat W 222 LM angeboten.

Die bevorzugten Anwendungskonzentrationen der Farbfixiermittel in den Weichspülerformulierungen entsprechen denen, die für Waschmittelformulierungen genannt sind.

30

Beispiele

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln und Wäschebehandlungsmitteln eingesetzten farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel sind:

35

Beispiel 1: Umsetzungsprodukt aus Dimethylamin mit Epichlorhydrin.

Beispiel 2: Umsetzungsprodukt aus Dicyandiamid mit Ethylendiamin und Formaldehyd.

5

Diese farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel wurden in Kombination mit verschiedenen Waschmitteln an fünf Farbgeweben auf ihren farberhaltenden Effekt hin untersucht. Gleichzeitig erfolgte die Prüfung auf eine farbübertragungsinhibierende Wirkung.

10

Dazu wurden zu einer Waschlauge, enthaltend 6 g/l eines Testwaschmittels (Zusammensetzungen siehe Tabellen 1 bis 3) jeweils 300 ppm der Farbfixiermittel gegeben und farbiges Baumwollgewebe zusammen mit weißem Baumwollgewebe gewaschen.

15

Anschließend wurden die Gewebe mit klarem Wasser gespült, getrocknet und die dL,da,db-Werte bestimmt, aus denen sich die Farbdifferenzen ΔE ergeben. Zum Vergleich wurden die Gewebe mit den Testwaschmitteln ohne Zusatz der Farbfixiermittel gewaschen. Die Waschbedingungen sind in Tabelle 4 angegeben. Insgesamt wurden fünf Waschzyklen durchgeführt.

20

Die an dem weißen Gewebe nach der ersten Wäsche erhaltenen Werte dienen zur Quantifizierung des farbübertragungsinhibierenden Effekts.

Die an dem farbigen Gewebe gemessenen Werte quantifizieren den erzielten Farberhalt. Zum Vergleich der Wirkung der Farbfixiermittel wurde der an fünf

25

verschiedenen Farbgeweben erhaltene durchschnittliche ΔE -Wert berechnet.

Tabelle 1: Builderfreies flüssiges Feinwaschmittel

30	Sek. Alkansulfonat Na-Salz, Hostapur SAS 60	23,3 %
	Alkyltriglykoethersulfat, Genapol ZRO flüssig	25,0 %
	C ₁₁ -Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO, Genapol UD-080	6,0 %
	Wasser	45,7 %

Tabelle 2: Standardwaschpulver

	Kristallines Schichtsilikat SKS-6®	21,3 %
5	Soda	6,7 %
	Natriumperborat x 4 H ₂ O	25,0 %
	TAED, Peractive AN®	2,2 %
	Phosphonate	0,2 %
	C ₁₄ /C ₁₅ -Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO, Genapol OA-080®	4,4 %
10	Anionisches Soil Release Polymer, TexCare SRA-100®	1,0 %
	Enzyme	1,1 %
	Parfüm	0,2 %
	Entschäumer	0,4
	%	
15	Natriumsulfat	37,5 %

Tabelle 3: Kompaktwaschpulver

	Kristallines Schichtsilikat SKS-6®	48,0 %
20	Soda	15,0 %
	Natriumpercarbonat	15,0 %
	TAED, Peractive AN®	5,0 %
	Phosphonate	0,5 %
	C ₁₄ /C ₁₅ -Oxoalkoholpolyglykoether mit 8EO, Genapol OA-080®	10,0 %
25	anionisches soil release Polymer, TexCare SRA-100®	1,0 %
	Farbübertragungsinhibitor	0,5 %
	Enzyme	2,5 %
	Parfüm	0,5 %
	Entschäumer	1,0
30	%	
	Natriumsulfat	1,0 %

Tabelle 4: Waschbedingungen

Waschmaschine:	Linitest
Waschmittelkonzentration:	6 g/l
Additivkonzentration:	300 ppm
Wasserhärte:	15° dH
Flottenverhältnis:	1 : 40
Waschtemperatur:	60°C
Waschzeit:	30 Min.

- 5 In den Tabellen 5, 6 und 7 sind die durchschnittlichen delta E-Werte angegeben, die an rotem, blauem, grünem, violetten und schwarzen Farbgeweben erhalten wurden. Je niedriger diese Werte sind, desto besser ist der mit den Farbfixiermitteln in den erfindungsgemäßen Waschmitteln erzielte Farberhalt.

- 10 Tabelle 5: Farberhaltende Wirkung bei Anwendung mit dem builderfreien flüssigen Feinwaschmittel

Waschmittel/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen Gewebe nach fünf Wäschen
Waschmittel ohne Additiv	4,0
+ Bsp. 1	1,5
+ Bsp. 2	1,6

- 15 Tabelle 6: Farberhaltende Wirkung bei Anwendung mit dem Standardwaschpulver

Waschpulver/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen
---------------------	---

	Gewebe nach fünf Wäschen
Waschpulver ohne Additiv	7,3
+ Bsp. 1	6,3
+ Bsp. 2	4,4

Tabelle 7: Farberhaltende Wirkung bei Anwendung mit dem Kompaktwaschpulver

5

Waschpulver/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen Gewebe nach fünf Wäschen
Waschpulver ohne Additiv	7,9
+ Bsp. 1	6,5
+ Bsp. 2	4,7

In den folgenden Beispielen ist die farbübertragungsinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Waschmittel enthaltend die farbübertragungsinhibierend wirkenden Farbfixiermittel an den zusammen mit den Farbgeweben gewaschenen Weißgeweben dargestellt.

10

Diese Waschversuche wurden mit dem phosphatfreien Standardwaschpulver IEC-A durchgeführt (s. Tabelle 9).

Je niedriger die gemessenen dE-Werte des weißen Gewebes, desto geringer dessen Anfärbung durch den ausgebluteten Farbstoff. (s. Tabellen 9 und 10)

15

Tabelle 8: Phosphatfreies Standardtestwaschpulver IEC-A.

Lineares Alkylbenzolsulfonat ($C_{\text{mittel}} = 11,5$)	11,0 %
C_{12-18} -Alkohol * EO_7	5,90 %
Seife (65 % C_{12-18} , 35 % C_{20-22})	4,10 %
Zeolith A	36,80 %

20

	Natriumcarbonat	13,40 %
	Na-Salz eines Acryl- und Maleinsäure Copolymerisats (Sokalan CP5®)	5,90 %
	Natriumsilikat ($\text{SiO}_2 : \text{NaO}_2 = 3,32 : 1$)	3,80 %
	Carboxymethylcellulose	1,50 %
5	Phosphonat ((Dequest 2066®)	3,50 %
	Stilbenaufheller	0,30 %
	Schauminhibitor (Dow Corning DC2-4248S®)	5,00 %
	Natriumsulfat	8,40 %
	Protease (Savinase 8,0®)	0,40 %

10

Tabelle 9: Farbübertragungsinhibierende Wirkung in Kombination mit dem phosphatfreien Testwaschpulver IEC-A an violetterm Testgewebe.

Waschpulver/ Additiv	delta E-Werte des weißen Testgewebes gewaschen zusammen mit schwarzem Farbgewebe nach einer Wäsche.
IEC-A ohne Additiv	35,1
+ Bsp. 1	30,0
+ Bsp. 2	27,8

20

Tabelle 10: Farbübertragungsinhibierende Wirkung von Beispiel 2 in Kombination mit dem phosphatfreien Testwaschpulver IEC-A an weiteren Farbtestgeweben.

Waschpulver/ Additiv	delta E-Werte des weißen Testgewebes gewaschen zusammen mit weiteren Farbtestgeweben nach einer Wäsche.
-------------------------	---

	violett	blau
IEC-A ohne Additiv	36,9	32,6
+ Bsp. 2	10,9	19,4

5



10

15



20

25

Patentansprüche

1. Waschmittel enthaltend farbübertragungsinhibierende Farbfixiermittel, wobei diese farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel erhalten werden durch Umsetzung von
5
a) Aminen mit Epichlorhydrin
oder
b) Cyanamid mit Aminen und Formaldehyd
- 10 2. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend nichtionische Tenside.
3. Waschmittel gemäß Anspruch 2 enthaltend zusätzlich anionische Tenside jedoch keine Waschmittelbuilder.
- 15 4. Waschmittel gemäß Anspruch 2 enthaltend zusätzlich Waschmittelbuilder jedoch keine anionischen Tenside.
5. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend zusätzlich kationische Tenside.
- 20 6. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Farbübertragungsinhibitoren.
7. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Soil Release Polymere.
8. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Cellulasen.
- 25 9. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Bleichmittel.

Zusammenfassung

Waschmittel und Wäschebehandlungsmittel enthaltend
farbübertragungsinhibierende Farbfixiermittel

5

In Waschmitteln, die nichtionische Tenside enthalten, werden folgende
farbübertragungsinhibierenden Farbfixiermittel eingesetzt:

Umsetzungsprodukte aus

a) Aminen mit Epichlorhydrin

10

oder

b) Cyanamid mit Aminen und Aldehyden

15

20

25

30

Clariant GmbH

2001DE437

Dr. OT/sch

Description

- 5 Laundry detergents and laundry treatment compositions comprising dye-transfer-inhibiting dye fixatives

The invention relates to laundry detergents and laundry treatment compositions comprising one or more nonionic surfactants and a dye-transfer-inhibiting dye

- 10 fixative, where this dye fixative is obtained by reacting

a) amines with epichlorohydrin

or

b) cyanamide with amines and formaldehyde.

- 15 The amines used can be primary, secondary and tertiary amines. They may be aliphatic amines, alicyclic amines, such as, for example, cyclohexylamine, and aromatic amines, such as, for example, aniline. The amines used can, however, also have aliphatic, alicyclic and aromatic substituents at the same time. In addition, it is also possible to use heterocyclic compounds, such as, for example, pyridine.

- 20 The amines here also include polyamines, for example diamines, triamines, tetramines etc.

Examples thereof are ethylenediamine, propylenediamine, butylenediamine, pentylenediamine, hexylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine and higher polyamines. Particular preference is given to diethylenetriamine.

- 25 The cyanamides may be cyanamide or dicyanodiamide. Aldehydes which can be used for the synthesis of the dye-transfer-inhibiting dye fixatives are, for example, aliphatic aldehydes, such as, for example, formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde; dialdehydes, such as, for example, glyoxal; unsaturated aldehydes, such as, for example, acrolein, crotonaldehyde and aromatic
- 30 aldehydes, such as, for example, benzaldehyde. Particular preference is given to aliphatic aldehydes.

These dye fixatives are added to the laundry detergents according to the invention in order to improve the washfastness of the textile dyes by reducing the bleeding thereof.

These dye fixatives also have a dye-transfer-inhibiting action at the same time by binding residual amounts of bled dye in the wash liquor in the case of very poor washfastnesses of the dyed textiles, thus preventing deposition on white fabric or fabric of a different dye washed therewith.

The laundry detergent formulations in which the dye-transfer-inhibiting dye fixatives described can be used are pulverulent, granular, paste, gellike or liquid. Examples thereof are heavy-duty detergents, light-duty detergents, dye detergents, wool detergents, drape detergents, modular detergents, washing tablets, bar soaps, detergent formulations packaged in water-soluble films and stain-removal salts. Laundry treatment compositions are, for example, laundry starches and stiffening agents, and also ironing aids.

In addition, said dye-transfer-inhibiting dye fixatives can be used in laundry pre-treatment and laundry after-treatment compositions, which can be used before or after the actual washing operation and which serve exclusively to care and condition laundry, but not to clean laundry.

The laundry detergents according to the invention comprise at least 0.1%, preferably between 0.1 and 10% and particularly preferably 0.5 to 5% of the dye-transfer-inhibiting dye fixatives described. Formulations which are used as laundry pre-treatment and/or after-treatment compositions can comprise between 1 and 99% of the dye fixatives.

Depending on their intended use, the composition of the formulations is adapted to the type of textiles to be washed.

They comprise conventional laundry detergent and cleaning composition ingredients, as in the prior art. Representative examples of such laundry detergent and cleaning composition ingredients are described below.

The overall concentration of the nonionic surfactants in the finished laundry detergent formulation can be from 1 to 99% and preferably from 5 to 80% (all % by weight).

- Preferred laundry detergent formulations comprise nonionic surfactants and anionic surfactants or nonionic surfactants combined with detergent builders.

Examples of suitable nonionic surfactants are the following compounds:

- Condensation products of aliphatic alcohols with about 1 to about 25 mol of ethylene oxide.

- The alkyl chain of the aliphatic alcohols can be linear or branched, primary or secondary and generally comprises about 8 to about 22 carbon atoms. Particular preference is given to the condensation products of C_{10} - to C_{20} -alcohols with about 2 to about 18 mol of ethylene oxide per mole of alcohol. The alkyl chain can be saturated or else unsaturated. The alcohol ethoxylates may have a narrow homolog distribution of the ethylene oxide ("narrow range ethoxylates") or a broad homolog distribution of the ethylene oxide ("broad range ethoxylates"). Examples of commercially available nonionic surfactants of this type are Tergitol® 15-S-9 (condensation product of a linear secondary C_{11} - C_{15} -alcohol with 9 mol of ethylene oxide), Tergitol® 24-L-NMW (condensation product of a linear primary C_{12} - C_{14} -alcohol with 6 mol of ethylene oxide in the case of a narrow molecular weight distribution). This class of product also includes the Genapol® grades from Clariant GmbH.

- Condensation products of ethylene oxide with a hydrophobic base, formed by condensation of propylene oxide with propylene glycol.

- The hydrophobic moiety of these compounds preferably has a molecular weight between about 1500 and about 1800. The addition of ethylene oxide onto this hydrophobic moiety leads to an improvement in the solubility in water. The product is liquid up to a polyoxyethylene content of about 50% of the total weight of the condensation product, which corresponds to a condensation with up to about 40 mol of ethylene oxide. Commercially available examples of this class of product are the Pluronic® grades from BASF and the ®Genapol PF grades from Clariant GmbH.

Condensation products of ethylene oxide with a reaction product of propylene oxide and ethylenediamine.

- 5 The hydrophobic moiety of these compounds consists of the reaction product of ethylenediamine with excess propylene oxide and generally has a molecular weight of about 2500 to 3000. Ethylene oxide is added onto this hydrophobic moiety up to a content of about 40 to about 80% by weight of polyoxyethylene and a molecular weight of about 5000 to 11000. Commercially available examples of this class of compound are the [®]Tetronic grades from BASF and the [®]Genapol PN grades from Clariant GmbH.

Semipolar nonionic surfactants

- 15 This category of nonionic compounds includes water-soluble amine oxides, water-soluble phosphine oxides and water-soluble sulfoxides, each having an alkyl radical of from about 10 to about 18 carbon atoms. Semipolar nonionic surfactants are also amine oxides of the formula

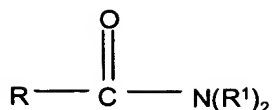


- R is here an alkyl, hydroxyalkyl or alkylphenol group with a chain length of from about 8 to about 22 carbon atoms, R^2 is an alkylene or hydroxyalkylene group having about 2 to 3 carbon atoms or mixtures thereof, each radical R^1 is an alkyl or hydroxyalkyl group having about 1 to about 3 carbon atoms or a polyethylene oxide group having about 1 to about 3 ethylene oxide units, and x is a number from 0 to about 10. The R^1 groups can be joined together via an oxygen or nitrogen atom, thus forming a ring. Amine oxides of this type are, in particular, C_{10} - C_{18} -alkyldimethylamine oxides and C_8 - C_{12} -alkoxyethyldihydroxyethylamine oxides.

30

Fatty acid amides

Fatty acid amides have the formula



in which R is an alkyl group having about 7 to about 21, preferably about 9 to about 17, carbon atoms, and each radical R¹ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-hydroxyalkyl or (C₂H₄O)_xH, where x varies from about 1 to about 3. Preference is given to C₈-C₂₀-amides, -monoethanolamides, -diethanolamides and -isopropanolamides.

Further suitable nonionic surfactants are alkyl and alkenyl oligoglycosides, and fatty acid polyglycol esters or fatty amine polyglycol esters having 8 to 20, preferably 12 to 18, carbon atoms in the fatty alkyl radical, alkoxyated triglycamides, mixed ethers or mixed formals, alkyl oligoglycosides, alkenyl oligoglycosides, fatty acid N-alkyl glucamides, phosphine oxides, dialkyl sulfoxides and protein hydrolysates.

Polyethylene, polypropylene and polybutylene oxide condensates of alkylphenols. These compounds include the condensation products of alkylphenols with a C₆- to C₂₀-alkyl group, which may either be linear or branched, with alkene oxides. Preference is given to compounds having about 5 to 25 mol of alkene oxide per mole of alkylphenol.

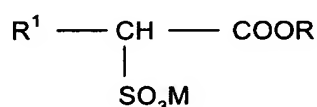
Commercially available surfactants of this type are, for example, Igepal[®] CO-630, Triton[®] X-45, X-114, X-100 and X102, and the [®]Arkopal-N grades from Clariant GmbH. These surfactants are referred to as alkylphenol alkoxyates, e.g. alkylphenol ethoxyates.

The laundry detergent formulations according to the invention can also comprise anionic surfactants in combination with the nonionic surfactants.

Suitable anionic surfactants are sulfates, sulfonates, carboxylates, phosphates and mixtures thereof. Suitable cations here are alkali metals, such as, for example, sodium or potassium or alkaline earth metals, such as, for example, calcium or magnesium, and ammonium, substituted ammonium compounds, including mono-, di- or triethanolammonium cations, and mixtures thereof. The following types of anionic surfactants are particularly preferred:

alkyl ester sulfonates, alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkylbenzenesulfonates, alkanesulfonates and soaps, as described below.

Alkyl ester sulfonates are, inter alia, linear esters of C₈-C₂₀-carboxylic acids (i.e. fatty acids), which are sulfonated by means of gaseous SO₃, as described in "The Journal of the American Oil Chemists Society" 52 (1975), pp. 323-329. Suitable starting materials are natural fats, such as, for example, tallow, coconut oil and palm oil, but can also be synthetic in nature. Preferred alkyl ester sulfonates, specifically for laundry detergent applications, are compounds of the formula



in which R¹ is a C₈-C₂₀-hydrocarbon radical, preferably alkyl, and R is a C₁-C₆ hydrocarbon radical, preferably alkyl. M is a cation which forms a water-soluble salt with the alkyl ester sulfonate. Suitable cations are sodium, potassium, lithium or ammonium cations, such as monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. Preferably, R¹ is C₁₀-C₁₆-alkyl and R is methyl, ethyl or isopropyl. Particular preference is given to methyl ester sulfonates in which R¹ is C₁₀-C₁₆-alkyl.

Alkyl sulfates are here water-soluble salts or acids of the formula ROSO₃M in which R is a C₁₀-C₂₄-hydrocarbon radical, preferably an alkyl or hydroxyalkyl radical with C₁₀-C₂₀-alkyl components, particularly preferably a C₁₂-C₁₈ alkyl or hydroxyalkyl radical. M is hydrogen or a cation, e.g. an alkali metal cation (e.g. sodium, potassium, lithium) or ammonium or substituted ammonium, e.g. methyl-, dimethyl- and trimethylammonium cations and quaternary ammonium cations, such as tetramethylammonium and dimethylpiperidinium cations and quaternary ammonium cations, derived from alkylamines, such as ethylamine, diethylamine, triethylamine and mixtures thereof. Alkyl chains with C₁₂-C₁₆ are preferred for low washing temperatures (e.g. below about 50°C) and alkyl chains with C₁₆-C₁₈ are preferred for higher washing temperatures (e.g. above about 50°C).

Alkyl ether sulfates are water-soluble salts or acids of the formula RO(A)_m SO₃M, in which R is an unsubstituted C₁₀-C₂₄-alkyl or hydroxyalkyl radical, preferably a C₁₂-C₂₀-alkyl or hydroxyalkyl radical, particularly preferably C₁₂-C₁₈-alkyl or hydroxyalkyl radical. A is an ethoxy or propoxy unit, m is a number greater than 0, preferably

between about 0.5 and about 6, particularly preferably between about 0.5 and about 3, and M is a hydrogen atom or a cation, such as, for example, sodium, potassium, lithium, calcium, magnesium, ammonium or a substituted ammonium cation. Specific examples of substituted ammonium cations are methyl-, dimethyl-,

- 5 trimethylammonium and quaternary ammonium cations, such as tetramethylammonium and dimethylpiperidinium cations, and also those derived from alkylamines, such as ethylamine, diethylamine, triethylamine or mixtures thereof. Examples which may be mentioned are C₁₂- to C₁₈-fatty alcohol ether sulfates where the content of EO is 1, 2, 2.5, 3 or 4 mol per mole of fatty alcohol
10 ether sulfate, and in which M is sodium or potassium.

- In secondary alkanesulfonates, the alkyl group can either be saturated or unsaturated, branched or linear and optionally substituted by a hydroxyl group. The sulfo group can be at any desired position on the carbon chain, the primary methyl
15 groups at the start of the chain and at the end of the chain having no sulfonate groups. The preferred secondary alkanesulfonates contain linear alkyl chains having about 9 to 25 carbon atoms, preferably about 10 to about 20 carbon atoms and particularly preferably about 13 to 17 carbon atoms. The cation is, for example, sodium, potassium, ammonium, mono-, di- or triethanolammonium, calcium or
20 magnesium, and mixtures thereof. Sodium is preferred as cation.

In addition to secondary alkanesulfonates, it is also possible to use primary alkanesulfonates in the laundry detergents according to the invention.

- 25 The preferred alkyl chains and cations correspond to those of the secondary alkanesulfonates.

The preparation of primary alkanesulfonic acid, from which the corresponding sulfonates effective as surfactant are obtained is described, for example, in EP 854 136-A1.

- 30 Further suitable anionic surfactants are alkenyl- or alkylbenzenesulfonates. The alkenyl or alkyl group can be branched or linear and may be optionally substituted by a hydroxyl group. The preferred alkylbenzenesulfonates contain linear alkyl chains having about 9 to 25 carbon atoms, preferably from about 10 to about 13 carbon atoms, the cation is sodium, potassium, ammonium, mono-, di- or

triethanolammonium, calcium or magnesium and mixtures thereof. For mild surfactant systems, magnesium is preferred as cation, whereas for standard detergent applications, sodium is preferred. The same applies to alkenylbenzenesulfonates.

5

The term anionic surfactant also covers olefinsulfonates which are obtained by sulfonation of C_8 - C_{24} -, preferably C_{14} - C_{16} - α -olefins with sulfur trioxide and subsequent neutralization. As a result of the preparation process, these olefinsulfonates may comprise relatively small amounts of hydroxyalkanesulfonates and

10 alkanedisulfonates. Specific mixtures of α -olefinsulfonates are described in US-3,332,880.

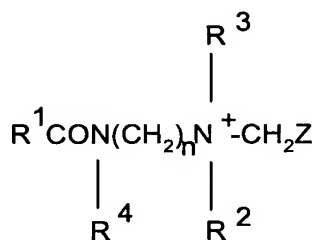
Further preferred anionic surfactants are carboxylates, e.g. fatty acid soaps and comparable surfactants. The soaps may be saturated or unsaturated and can

15 contain various substituents, such as hydroxyl groups or α -sulfonate groups. Preference is given to linear saturated or unsaturated hydrocarbon radicals as hydrophobic moiety with about 6 to about 30, preferably about 10 to about 18, carbon atoms.

20 Suitable anionic surfactants are also salts of acylaminocarboxylic acids, the acyl sarcosinates which form by reacting fatty acid chlorides with sodium sarcosinate in an alkaline medium; fatty acid-protein condensation products, which are obtained by reacting fatty acid chlorides with oligopeptides; salts of alkylsulfamidocarboxylic acids; salts of alkyl- and alkylaryl ether carboxylic acids; sulfonated polycarboxylic acids prepared by sulfonation of the pyrolysis products of alkaline earth metal
25 citrates, as described, for example, in GB-1,082,179; alkyl- and alkenylglycerol sulfates, such as oleylglycerol sulfates, alkylphenol ether sulfates, alkyl phosphates, alkyl ether phosphates, isethionates, such as acyl isethionates, N-acyltaurides, alkyl succinates, sulfosuccinates, monoesters of sulfosuccinates (particularly saturated and unsaturated C_{12} - C_{18} -monoesters) and diesters of sulfosuccinates (particularly
30 saturated and unsaturated C_{12} - C_{18} -diesters), acyl sarcosinates, sulfates of alkyl polysaccharides, such as sulfates of alkyl polyglycosides, branched primary alkyl sulfates and alkylpolyethoxycarboxylates, such as those of the formula $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO^-M^+$, in which R is C_8 to C_{22} -alkyl, k is a number from 0 to 10

and M is a cation, resin acids or –hydrogenated resin acids, such as rosin or hydrogenated rosin or tall oil resins and tall oil resin acids. Further examples are described in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I and II, Schwartz, Perry and Berch).

Further surfactants which can be used in the laundry detergent formulations according to the invention are amphoteric or zwitterionic surfactants, e.g. alkylbetaines, alkylamidobetaines, aminopropionates, aminoglycinates or amphoteric imidazolinium compounds of the formula



in which R¹ is C₈-C₂₂-alkyl or -alkenyl, R² is hydrogen or CH₂CO₂M, R³ is CH₂CH₂OH or CH₂CH₂OCH₂CH₂CO₂M, R⁴ is hydrogen, CH₂CH₂OH or CH₂CH₂COOM, Z is CO₂M or CH₂CO₂M, n is 2 or 3, preferably 2, M is hydrogen or a cation, such as alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or alkanolammonium.

Preferred amphoteric surfactants of this formula are monocarboxylates and dicarboxylates. Examples thereof are cocoamphocarboxypropionate, cocoamidocarboxypropionic acid, cocoamphocarboxyglycinate (also referred to as cocoamphodiacetate) and cocoamphoacetate.

Further preferred amphoteric surfactants are alkyldimethylbetaines and alkyldipolyethoxybetaines with an alkyl radical having about 8 to about 22 carbon atoms, which may be linear or branched, preferably having 8 to 18 carbon atoms and particularly preferably having about 12 to about 18 carbon atoms. These compounds are marketed, for example, by Clariant GmbH under the trade name ®Genagen LAB.

Suitable cationic surfactants are substituted or unsubstituted straight-chain or branched quaternary ammonium salts of the type R¹N(CH₃)₃^pX^o, R¹R²N(CH₃)₂^pX^o,

$R^1R^2R^3N(CH_3)^pX^\sigma$ or $R^1R^2R^3R^4N^pX^\sigma$. The radicals R^1 , R^2 , R^3 and R^4 can, independently of one another, be unsubstituted alkyl with a chain length between 8 and 24 carbon atoms, in particular between 10 and 18 carbon atoms, hydroxyalkyl having about 1 to about 4 carbon atoms, phenyl, C_2 - to C_{18} -alkenyl, C_7 - to C_{24} -aralkyl, $(C_2H_4O)_xH$, where x is from about 1 to about 3, alkyl radicals containing one or more ester groups, or cyclic quaternary ammonium salts. X is a suitable anion.

If the surfactants present in the laundry detergents according to the invention do not include any anionic surfactants, inorganic and/or organic builders can be used as further detergent ingredients.

These builders may be present in the laundry detergent and cleaning compositions in proportions by weight of from about 5% to about 80%. Inorganic builders include, for example, alkali metal, ammonium and alkanolammonium salts of polyphosphates, such as, for example, tripolyphosphates, pyrophosphates and glasslike polymeric metaphosphates, phosphonates, silicates, carbonates including bicarbonates and sesquicarbonates, sulfates and aluminosilicates.

Examples of silicate builders are the alkali metal silicates, in particular those with an $SiO_2:Na_2O$ ratio between 1.6:1 and 3.2:1, and phyllosilicates, for example sodium phyllosilicates, as described in US 4,664,839, obtainable from Clariant GmbH under the tradename SKS®. SKS-6® is a particularly preferred phyllosilicate builder.

Aluminosilicate builders are particularly preferred for the present invention. These are, in particular, zeolites with the formula $Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y] \cdot xH_2O$, in which z and y are integers of at least 6, the ratio of z to y is from 1.0 to about 0.5, and x is an integer from about 15 to about 264.

Suitable ion exchangers based on aluminosilicate are available commercially. These aluminosilicates can be of crystalline or amorphous structure, and may be naturally occurring or else can be prepared synthetically. Processes for the preparation of ion exchangers based on aluminosilicate are described in US 3,985,669 and US 4,605,509. Preferred ion exchangers based on synthetic crystalline aluminosilicates are obtainable under the name zeolite A, zeolite P(B) (including those disclosed in

EP-A-0 384 070) and zeolite X. Preference is given to aluminosilicates with a particle diameter between 0.1 and 10 μm .

Suitable organic builders include polycarboxyl compounds, such as, for example, ether polycarboxylates and oxydisuccinates, as described, for example, in US 3,128,287 and US 3,635,830. Reference should likewise be made to "TMS/TDS" builders from US 4,663,071.

Other suitable builders include the ether hydroxypolycarboxylates, copolymers of maleic anhydride with ethylene or vinyl methyl ether, 1,3,5-trihydroxybenzene-2,4,6-trisulfonic acid and carboxymethyloxysuccinic acid, the alkali metal, ammonium and substituted ammonium salts of polyacetic acids, such as, for example, ethylenediaminetetraacetic acid and nitrilotriacetic acid, and polycarboxylic acids, such as mellitic acid, succinic acid, oxydisuccinic acid, polymaleic acid, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid, carboxymethyloxysuccinic acid, and the soluble salts thereof.

Important organic builders are also polycarboxylates based on acrylic acid and maleic acid, such as, for example, the Sokalan CP grades from BASF.

Builders based on citrate, e.g. citric acid and its soluble salts, in particular the sodium salt, are preferred polycarboxylic acid builders, which can also be used in granulated formulations, in particular together with zeolites and/or phyllosilicates.

Other suitable builders are the 3,3-dicarboxy-4-oxa-1,6-hexanedioates and the related compounds which are disclosed in US 4,566,984.

If builders based on phosphorus can be used and in particular if soap bars for washing by hand are to be formulated, it is possible to use various alkali metal phosphates, such as, for example, sodium tripolyphosphate, sodium pyrophosphate and sodium orthophosphate. It is likewise possible to use phosphonate builders, such as ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate and other known phosphonates as are disclosed, for example, in US 3,159,581, US 3,213,030, US 3,422,021, US 3,400,148 and US 3,422,137.

The laundry detergents and laundry treatment compositions according to the invention can comprise customary auxiliaries or other materials which enhance the cleaning action, serve to treat or care for the textile material to be washed or change the performance properties of the detergent composition.

5

Suitable auxiliaries include the substances given in US 3,936,537, for example enzymes, in particular proteases, lipases, cellulases, amylases, mannanases, enzyme stabilizers, foam boosters, foam limiters, antitarnish and/or anticorrosion agents, suspension agents, dyes, fillers, optical brighteners, disinfectants, alkalis, hydrotropic compounds, antioxidants, perfumes, solvents, solubilizers, antiredeposition agents, dispersants, processing auxiliaries, softeners, antistatic auxiliaries and soil release polymers, such as, for example, the TexCare grades/Clariant, the Repel-O-Tex grades/Rhodia or Sokalan SR-100/BASF.

10

15

The laundry detergents and cleaning compositions according to the invention comprising dye-transfer-inhibiting dye fixatives can additionally also comprise the known and commercially available dye transfer inhibitors.

Examples of these dye transfer inhibitors are polyamine N-oxides, such as, for example, poly-(4-vinylpyridine N-oxide), e.g. Chromabond S-400, ISP;

20

polyvinylpyrrolidone, e.g. Sokalan HP 50/BASF and copolymers of N-vinylpyrrolidone with N-vinylimidazole and optionally other monomers.

25

A significant disadvantage of the dye transfer inhibitors commercially available hitherto is that they not only bind the dye detached from the textiles and present in the wash liquor, but additionally can also remove dyes from the textiles and thus promote fading of the washed colored fabric.

As a result of the combination with the dye-transfer-inhibiting dye fixatives, it is possible not only to improve the dye-transfer-inhibiting effect of the known dye transfer inhibitors, but it is also possible to counter the fading of the colored fabric caused by these products.

30

The detergent compositions of the present invention can optionally comprise one or more conventional bleaches, and also bleach activators, bleach catalysts and suitable stabilizers. In general, it must be ensured that the bleaches used are

compatible with the cleaning composition ingredients. Conventional test methods, such as, for example, determination of the bleaching activity of the ready formulated cleaning composition as a function of the storage time can be used for this purpose.

- 5 The peroxy acid can either be a free peroxy acid, or a combination of an inorganic persalt, for example sodium perborate or sodium percarbonate and an organic peroxy acid precursor, which is converted to a peroxy acid if the combination of the persalt and the peroxy acid precursor is dissolved in water. The organic peroxy acid precursors are often referred to in the prior art as bleach activators. Examples of
10 suitable organic peroxy acids are disclosed in US 4,374,035, US 4,681,592, US 4,634,551, US 4,686,063, US 4,606,838 and US 4,671,891.

- Examples of compositions which are suitable for bleaching laundry and which comprise perborate bleaches and activators are described in US 4,412,934, US
15 4,536,314, US 4,681,695 and US 4,539,130.

- Examples of peroxy acids which are preferred for the use in this invention include peroxydodecanedioic acid (DPDA), the nonylamide of peroxy succinic acid (NAPSA), the nonylamide of peroxyadipic acid (NAPAA) and decyldiperoxy succinic acid
20 (DDPSA).

- In the laundry detergents and laundry treatment compositions according to the invention, particular preference is given to using bleaching systems based on a persalt, such as perborates or percarbonates with the bleach activator tetraacetythylenediamine (TAED).

- 25 It is known that many of the abovementioned bleaches whose purpose is the oxidative destruction of colored soilings, also cause damage to the textile dyes of brightly colored textiles.

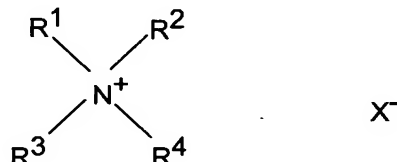
- The use of the dye-transfer-inhibiting dye fixatives can reduce the harmful effect of these bleaches on the textile dyes.

- 30 The laundry detergent compositions according to the invention can comprise one or more conventional enzymes. Such enzymes are, for example, lipases, amylases, proteases and cellulases.

The dye fixatives described can also be used in commercially available fabric softeners for household use. These essentially comprise softening components, softeners, emulsifiers, perfumes, dyes and electrolytes, and are adjusted to an acidic pH below 7, preferably between 3 and 5.

5

The softening components used are quaternary ammonium salts of the type



10 in which

R^1 = C_8 - C_{24} n- or iso-alkyl, preferably C_{10} - C_{18} n-alkyl

R^2 = C_1 - C_4 -alkyl, preferably methyl

R^3 = R^1 or R^2

R^4 = R^2 or hydroxyethyl or hydroxypropyl or oligomers thereof

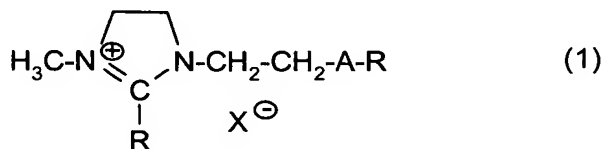
15 X^- = bromide, chloride, iodide, methosulfate, acetate, propionate, lactate.

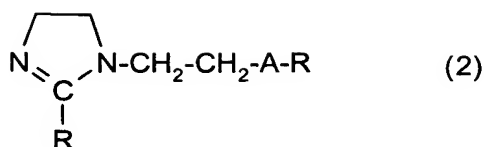
Examples thereof are distearyldimethylammonium chloride, ditallow-alkyldimethylammonium chloride, ditallow-alkylmethylhydroxypropylammonium chloride, cetyltrimethylammonium chloride and also the corresponding benzyl derivatives, such as, for example, dodecyldimethylbenzylammonium chloride. Cyclic quaternary ammonium salts, such as, for example, alkylmorpholine derivatives, can likewise be used.

20

Moreover, in addition to the quaternary ammonium compounds, it is also possible to use imidazolinium compounds (1) and imidazoline derivatives (2)

25





in which

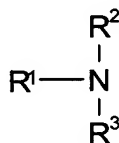
R = C₈-C₂₄ n- or iso-alkyl, preferably C₁₀-C₁₈ n-alkyl

5 X = bromide, chloride, iodide, methosulfate

A = -NH-CO-, -CO-NH-, -O-CO-, -CO-O-.

A particularly preferred class of compound is the ester quats. These are reaction products of alkanolamines and fatty acids, which are subsequently quaternized with
10 customary alkylating or hydroxyalkylating agents.

Preferred alkanolamines are compounds according to the formula



15 where

R¹ = C₁-C₃ hydroxyalkyl, preferably hydroxyethyl and

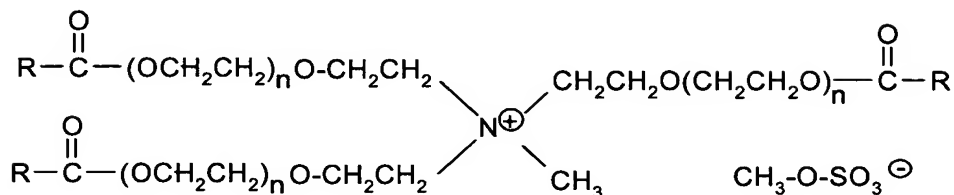
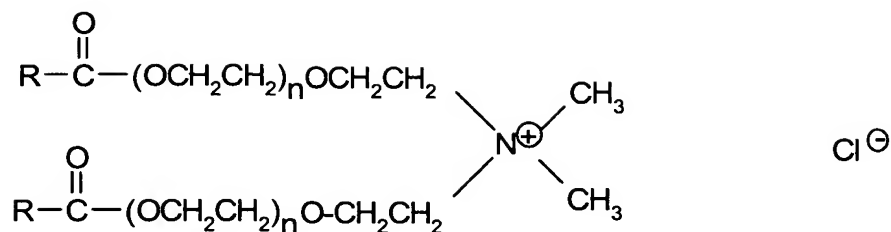
R², R³ = R¹ or C₁-C₃ alkyl, preferably methyl.

Particular preference is given to triethanolamine and methyldiethanolamine.

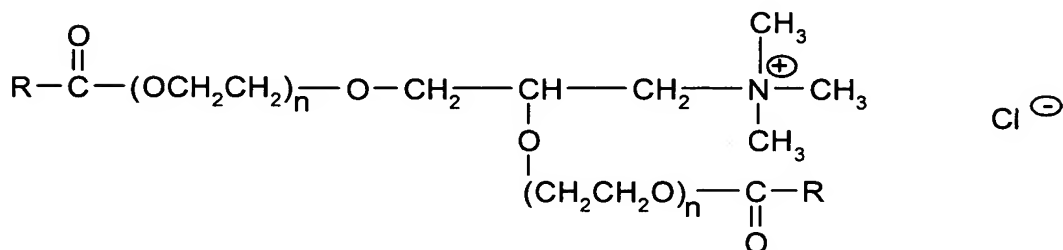
20 Further particularly preferred starting materials for ester quats are aminoglycerol derivatives, such as, for example, dimethylaminopropanediol.

Alkylating or hydroxyalkylating agents are alkyl halides, preferably methyl chloride, dimethyl sulfate, ethylene oxide and propylene oxide.

25 Examples of ester quats are compounds of the formulae:



5



where R-C-O is derived from C₈-C₂₄-fatty acids which may be saturated or

10 unsaturated. Examples thereof are caproic acid, caprylic acid, hydrogenated or nonhydrogenated or only partially hydrogenated tallow fatty acids, stearic acid, oleic acid, linolenic acid, behenic acid, palmitostearic acid, myristic acid and elaidic acid. n is in the range from 0 to 10, preferably 0 to 3, particularly preferably 0 to 1.

15 Further preferred fabric softener raw materials with which the dye fixatives can be combined are amido-amines based, for example, on dialkyltrialamines and long-chain fatty acids, and also the oxyethylates or quaternized variants thereof. These compounds have the following structure:

$$20 \quad \text{R}^1 - \text{A} - (\text{CH}_2)_n - \text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{A} - \text{R}^2$$

$$\quad \quad \quad |$$

$$\quad \quad \quad (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - \text{H}$$

in which

R^1 and R^2 independently of one another are C_8 - C_{24} n- or iso-alkyl, preferably C_{10} - C_{18} n-alkyl,

A is -CO-NH- or -NH-CO-,

5 n is 1 - 3, preferably 2,

m is 1 - 5, preferably 2 - 4.

Through quaternization of the tertiary amino group it is additionally possible to introduce a radical R^3 , which can be C_1 - C_4 -alkyl, preferably methyl, and a counterion X, which may be chloride, bromide, iodide or methyl sulfate. Amidoamino oxyethylates or quaternized secondary products thereof are supplied under the tradenames [®]Varisoft 510, [®]Varisoft 512, [®]Rewopal V 3340 and [®]Rewoquat W 222 LM.

The preferred use concentrations of the dye fixatives in the fabric softener formulations correspond to those given for detergent formulations.

Examples

Examples of the dye-transfer-inhibiting dye fixatives used in the laundry detergents and laundry treatment compositions according to the invention are:

Example 1: Reaction product of dimethylamine with epichlorohydrin.

Example 2: Reaction product of dicyanodiamide with ethylenediamine and formaldehyde.

These dye-transfer-inhibiting dye fixatives were investigated in combination with various detergents on five colored fabrics with regard to their color-retaining effect. The test for a dye-transfer-inhibiting effect was carried out at the same time.

For this, 300 ppm of the dye fixative were in each case added to a wash liquor comprising 6 g/l of a test detergent (compositions see tables 1 to 3), and a colored cotton fabric was washed together with a white cotton fabric.

The fabrics were then rinsed with clear water and dried and the dL, da, db values were determined, which gives the color differences delta E. For comparison, the

fabrics were washed with the test detergents without the addition of the dye fixatives. The washing conditions are given in table 4. A total of five washing cycles were carried out.

- 5 The values obtained on the white fabric after the first wash serve to quantify the dye-transfer-inhibiting effect.

The values measured on the colored fabric quantify the attained color retention. To compare the effect of the dye fixatives, the average dE value obtained for five different colored fabrics was calculated.

10

Table 1: Builder-free liquid light-duty detergent

	Sec. alkanesulfonate Na salt, Hostapur SAS 60	23.3%
	Alkyltriglycol ether sulfate, Genapol ZRO liquid	25.0%
	C ₁₁ -oxo alcohol polyglycol ether with 8 EO, Genapol UD-080	6.0%
15	Water	45.7%

Table 2: Standard washing powder

	Crystalline phyllosilicate SKS-6®	21.3%
20	Soda	6.7%
	Sodium perborate x 4 H ₂ O	25.0%
	TAED, Peractive AN®	2.2%
	Phosphonates	0.2%
	C ₁₄ /C ₁₅ -oxo alcohol polyglycol ether with 8 EO, Genapol OA-080®	4.4%
25	Anionic soil release polymer, TexCare SRA-100®	1.0%
	Enzymes	1.1%
	Perfume	0.2%
	Antifoam	0.4%
	Sodium sulfate	37.5%

30

Table 3: Compact washing powder

	Crystalline phyllosilicate SKS-6®	48.0%
	Soda	15.0%

	Sodium percarbonate	15.0%
	TAED, Peractive AN®	5.0%
	Phosphonates	0.5%
	C ₁₄ /C ₁₅ -oxo alcohol polyglycol ether with 8 EO, Genapol OA-080®	10.0%
5	Anionic soil release polymer, TexCare SRA-100®	1.0%
	Dye transfer inhibitor	0.5%
	Enzymes	2.5%
	Perfume	0.5%
	Antifoam	1.0%
10	Sodium sulfate	1.0%

Table 4: Washing conditions

Washing machine:	Linitest
Detergent concentration:	6 g/l
Additive concentration:	300 ppm
Water hardness:	15° dH
Liquor ratio:	1 : 40
Washing temperature:	60°C
Washing time:	30 min

- 15 Tables 5, 6 and 7 give the average delta E values which were obtained on red, blue, green, violet and black colored fabrics. The lower these values, the better the color retention attained with the dye fixatives in the detergents according to the invention.

Table 5: Color-retaining effect used with the builder-free liquid light-duty detergent

Detergent/additive	Ø delta E values Color differences relative to the unwashed fabric after five washes
Detergent without additive	4.0

+ Ex. 1	1.5
+ Ex. 2	1.6

Table 6: Color-retaining effect when used with the standard washing powder

Washing powder/additive	Ø delta E values Color differences relative to the unwashed fabric after five washes
Washing powder without additive	7.3
+ Ex. 1	6.3
+ Ex. 2	4.4

Table 7: Color-retaining effect when used with the compact washing powder

Washing powder/additive	Ø delta E values Color differences relative to the unwashed fabric after five washes
Washing powder without additive	7.9
+ Ex. 1	6.5
+ Ex. 2	4.7

- 5 The examples below illustrate the dye-transfer-inhibiting action of the detergents according to the invention comprising the dye-transfer-inhibiting dye fixatives on the white fabrics washed together with the colored fabrics.
These washing experiments were carried out with the phosphate-free standard washing powder IEC-A (see table 9).
- 10 The lower the measured dE values of the white fabric, the lower the staining thereof by the transferred dye (see tables 9 and 10).

Table 8: Phosphate-free standard test washing powder IEC-A.

15	Linear alkylbenzenesulfonate ($C_{\text{average}} = 11.5$)	11.0%
	C_{12-18} -alcohol * EO_7	5.90%
	Soap (65% C_{12-18} , 35% C_{20-22})	4.10%
	Zeolite A	36.80%
	Sodium carbonate	13.40%
20	Na salt of an acrylic acid and maleic acid copolymer (Sokalan CP5®)	5.90%
	Sodium silicate ($SiO_2 : NaO_2 = 3.32 : 1$)	3.80%
	Carboxymethylcellulose	1.50%
	Phosphonate (Dequest 2066®)	3.50%
	Stilbene brightener	0.30%
25	Foam inhibitor (Dow Corning DC2-4248S®)	5.00%
	Sodium sulfate	8.40%
	Protease (Savinase 8.0®)	0.40%

Table 9: Dye-transfer-inhibiting effect in combination with the phosphate-free test washing powder IEC-A on violet test fabric.

Washing powder/additive	delta E values of the white test fabric washed together with black colored fabric after one wash
IEC-A without additive	35.1
+ Ex. 1	30.0
+ Ex. 2	27.8

5

Table 10: Dye-transfer-inhibiting effect of example 2 in combination with the phosphate-free test washing powder IEC-A on other colored test fabrics.

10

Washing powder /additive	delta E values of the white test fabric washed together with other colored fabrics after one wash	
	Violet	blue
IEC-A without additive	36.9	32.6
+ Ex. 2	10.9	19.4

Claims

1. A laundry detergent comprising dye-transfer-inhibiting dye fixatives, where these dye-transfer-inhibiting dye fixatives are obtained by reacting
- 5 a) amines with epichlorohydrin
or
b) cyanamide with amines and formaldehyde.
2. The laundry detergent as claimed in claim 1, comprising nonionic surfactants.
- 10 3. The laundry detergent as claimed in claim 2, additionally comprising anionic surfactants, but no detergent builders.
4. The laundry detergent as claimed in claim 2, additionally comprising detergent
- 15 builders, but no anionic surfactants.
5. The laundry detergent as claimed in claim 1, additionally comprising cationic surfactants.
- 20 6. The laundry detergent as claimed in claim 1, comprising dye transfer inhibitors.
7. The laundry detergent as claimed in claim 1, comprising soil release
- 25 polymers.
- 8 The detergent as claimed in claim 1, comprising cellulases.
9. The laundry detergent as claimed in claim 1, comprising bleaches.

Abstract

Laundry detergents and laundry treatment compositions comprising dye-transfer-inhibiting dye fixatives

5

The following dye-transfer-inhibiting dye fixatives are used in laundry detergents which comprise nonionic surfactants:

Reaction products of

- 10
- a) amines with epichlorohydrin
 - or
 - b) cyanamide with amines and aldehydes.